Japanese Laid-Open Patent

Laid-Open Number: Sho 55-11329

Laid-Open Date: January 26, 1980

Application Number: Sho 53-83467

Filing Date: July 8, 1978

Applicant: Shunpei Yamazaki

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Semiconductor Device

2. Scope of Claim

1. A semiconductor device, characterized in that it comprises an amorphous or a polycrystalline semiconductor of a single conductive type, on which an amorphous or a polycrystalline semiconductor of the same or a different conductive type is provided by adding at least an additive capable of changing the energy band into the same semiconductor material as that constituting the aforementioned semiconductor.

2. A semiconductor device as claimed in Claim 1, wherein the semiconductor comprises silicon, germanium, or silicon carbide, and the additive comprises carbon, nitrogen, or oxygen.

3. A semiconductor device as claimed in Claim 1, wherein a light is irradiated to the boundary between the semiconductors differing in energy band and having the same or different conductive type, thereby inducing photoelectromotive force.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a semiconductor device comprising an amorphous or a polycrystalline semiconductor of a single conductive type, on which an amorphous or a polycrystalline semiconductor having a conductive type that is the same as or different from that of the above semiconductor is provided by adding at least an additive capable of changing the energy band into the semiconductor material constituting the above semiconductor.

The present invention relates to a semiconductor device comprising an amorphous or a polycrystalline semiconductor such as silicon, germanium, or silicon carbide, on which another semiconductor having the same crystalline structure obtained by dispersing sufficiently uniformly therein an additive such as carbon, nitrogen, or oxygen is provided, thereby allowing the transition of energy band to occur continuously at the boundary between the semiconductors differing in energy gap or in the vicinity thereof. Furthermore, a PN or a PIN junction is provided at the boundary or in the vicinity thereof, and a

light is irradiated to the junction to induce photoelectromotive force.

Conventionally, in case that semiconductors differing in energy band are brought into contact with each other, a hetero-junction develops at the boundary therebetween. For instance, because they are both mono-crystallines, in case GaP and GaAs are joined, a hetero-junction of a discontinuous stepped type as shown in Fig. 1 generates at the interface of the two energy gaps (referred to hereinafter as "Eg"). Because of such a mismatch, interface states (5) (referred to hereinafter as "Ns") generate in addition to a notch (3) and a jump (4) in case of a junction such as of $Ga_{0.8}As_{0.2}As$ (1) and GaAs (2). Then, the electrons or hole carriers undergo recombination through the Ns and disappear at the junction.

This results not only in a short carrier life time, but also more importantly, in a more serious problem. More specifically, in case a particular function is intended to achieve by the junction, in case of generating photoelectromotive force, for instance, the photoexcited charges were found to disappear before generating the electromotive force. Furthermore, in case one intended to obtain a PN junction semiconductor diode, the reverse withstand voltage was found to be too low, and the diode resulted in a soft diode. Fig. 1 (A) shows a case of an N-P junction. In case of an N-N junction shown in Fig. 1 (B), a spike (6) is observed to generate in

addition to Ns (7). It causes a serious problem that the spike hinders the transfer of the electrons. The present invention prevents such notches, jumps, and spikes from generating. That is, the principal object of the present invention is to make the energy band to change continuously at the junction. Furthermore, the present invention is characterized in that the generation of Ns attributed to the dangling bonds and the crystal defects is eliminated or greatly reduced. These dangling bonds and crystal defects were inevitable in the conventional hetero-junctions due to the disordering of the crystal lattices at the boundary. By utilizing the constitution of the present invention, i.e., the continuous junction achieved from the viewpoint of energy band, a novel semiconductor device can be developed acceleratingly using the difference in energy band.

The present invention is described below by making reference to Examples.

The basic concept of the present invention resides in the constitution that an amorphous semiconductor (inclusive of polycrystalline materials having a short range ordering in the range of from 5 to 100 Å in addition of amorphous materials in a true sense) or a polycrystalline semiconductor of a single conductive type (polarity), such as silicon, germanium, or silicon carbide (which are collectively related to hereinafter as non-single-crystalline semiconductor), or a semiconductor obtained by uniformly dispersing therein carbon, oxygen, nitro-

gen, etc., is used. The term "uniform dispersion" as used herein signifies that the quantum waves of the additives are arranged in the direction which locally causes interaction with each other.

A material which functions as a semiconductor, for instance, silicon, is deposited using a gaseous silicide such as silane, dichlorosilane, etc., to form a film on a metallic, a semiconductor, or an insulator substrate, or on a composite substrate obtained by depositing a metallic film and the like on a part or on the entire surface of an insulator such as a glass or a ceramic substrate. Accordingly, gaseous silicide such as silane and dichlorosilane, a carrier gas such as gaseous hydrogen or hydrogen chloride, and an impurity source such as phosphine, arsine, or diborane were introduced from the inlet side into the reaction furnace made of a heat resistant glass such as quartz and the like or a stainless steel. The impurity sources are provided to supply phosphorus, arsenic, or boron, to impart a certain conductive type (polarity) to the semiconductor. Furthermore, gaseous carbide, nitride, or oxide, such as methane, ammonia, or oxygen, were provided so that they may be mixed with other gases. The inside of the reaction furnace can be evacuated by using an evacuation or a vacuum pump to achieve a vacuum with a pressure as low as 0.001 torr. The substrate was held by a susceptor, and was introduced into the reaction furnace. The reaction furnace was then evacuat d to a vacuum degree

in a range of from 0.1 to 10 torr, and high frequency heating at 1 to 50 MHz together with radiation heating was applied to the substrate while exciting or decomposing the reactive gases. The reactive gases provide a film on the substrate. If the substrate should be held in a temperature range of from room temperature to 500°C, an amorphous film results. If the substrate should be maintained in a temperature range of from 350 to 900°C, a film having a polycrystalline structure was obtained. If epitaxial growth is effected by using a single-crystalline substrate under a temperature of 900°C or higher, a single-crystalline can be obtained. However, it was confirmed experimentally that such single-crystalline semiconductors are unable to acquire the structure of the present invention. Accordingly, the use of a non-single-crystalline film is the first characteristic point of the present invention. Then, by doping an impurity which indicates N conductivity type in a semiconductor, such as phosphine (PH_3) or arsine (AsH_3), at a concentrarion of 10^{14} to 10^{22} cm^{-3} to said non-single crystalline semiconductor film, a so-called N-type semiconductror can be obtained. If diborane (B_2H_3) is used at the same density in the place of phosphine or arsine, a P-type semiconductor can be obtained. If no impurities should be added, a so-called substantially intrinsic semiconductor is obtained because of the intrinsic nature or the contamination of impurities at the background level of the apparatus. In addition

to the material constituting semiconductor, i.e., silicon, the non-single-crystalline film contains hydrogen, deuterium, or a halide such as chlorine at a concentration of from 0.2 to 200%.

The impurities thus incorporated into the semiconductor suppresses the generation of recombination centers by forming bonds with dangling bonds, and electrically neutralize (inactivate) silicon. The addition of hydrogen or a halide at the same time or after forming the film was particularly important for realizing an industrially practical process according to the present invention. In the present invention, the addition of the impurities was implemented by activating hydrogen or a halide at the same time of electrically activating the reactive gas. Furthermore, in the Examples of the present invention, carbon, nitrogen, and oxygen were uniformly dispersed and added into the semiconductor. Carbon was supplied by using CH_4 or C_2H_6, while nitrogen and oxygen were supplied by using ammonia (NH_3) or hydrazine (N_2H_4), and H_2O or O_2, respectively. Otherwise, two or more types of impurities may be added at once as a mixture by combining nitrogen with oxygen, carbon with nitrogen, etc., while using hydrogen or chlorine as the carrier gas together with N_2O, NO_2, an alcohol such as CH_3OH, CO_2, or CO. If oxygen, nitrogen, etc., should be added after forming a single-crystalline semiconductor film, they form compounds such as silicon oxide (Eg = 8 eV) or silicon nitride (Eg = 5.5 eV) which func-

tion as insulators. However, by adding these additives at the same time of forming the silicon film while applying electric energy alone or a combination of electric energy and heat, semiconductors with an intermediate energy gap in the range of from 1.1 to 3 eV (SiC), or of 5.5 eV (Si_3N_4), or of 8 eV (SiO_2) were obtained depending on the stoichiometric ratio of the additives added. The Eg of the films were measured by utilizing photoluminescence or by means of photoexcitation method.

Because the two semiconductors both have the non-single-crystalline structure, a special Ns does not develop in Eg as does in a case in which a hetero-junction is present only at the boundary. Furthermore, a stepped but continuous energy gap with independently provided conductive band and valence band or a smoothly changing continued energy gap was obtained.

The degree of change in Eg at the junction was controlled by adjusting the film deposition rate in a range of from 0.1 to 10 μ/minute and by turning the doping of the additives ON and OFF or continuously changing the doped quantity in steps. What is important is, however, although depending on the fabrication process, that no Ns, which is attributed to stacking disorder of crystal lattices and the like and which is often found in hetero-junctions of single-crystalline semiconductors, generated at the changing boundary of Eg or in the vicinity thereof. Moreover, no notches, spikes, etc., were found in conductive band and the valence band which are the edges of Eg;

or at least, they were found substantially absent. This is believed attributable to the fact that Eg is determined according to the stoichiometric ratio. The above described example is effected by using low pressure CVD (chemical vapor deposition) or glow discharge process, and in case it is intended to change the energy band in the close vicinity of the surface of the semiconductor, oxygen, nitrogen, or carbon is bombarded to the semiconductor by means of ion implantation at an accelerating voltage of from 100 to 400 KeV to incorporate the ions at a density of from 10^{15} to 10^{22} cm^{-3}, more specifically, for example, at a density of 10^{17} cm^{-3}. In this manner, a semiconductor junction distributed in accordance with Gauss distribution can be obtained in a depth of from 500 to 1,500 Å with a continuous Eg.

In the present invention, the two semiconductors differing in Eg need not always be provided as such that one is a pure semiconductor and the other is a semiconductor into which an additive is incorporated. The effect of the present invention can be achieved by differing the quantity of the additive included in the semiconductors; for instance, one may contain an additive for a concentration of from 10^{15} to 10^{18} cm^{-3}, and the other may contain the same additive at a concentration of from 0.01 to 30%. Furthermore, the semiconductors may contain different types of additives. More specifically, one may contain carbon at a concentration of from 10^{15} to 10^{22} cm^{-3}, for instance, from 5 to 10%, and the other may contain nitrogen or oxygen at a

concentration of from 10^{15} to 10^{22} cm^{-3}, for instance, at a concentration of from 5 to 10%. It can be clearly understood from the theory and the example with the result above that the present invention removes the unfavorable notches, spikes, etc., which are generated by forming a junction of materials differing in Eg at the junction or in the vicinity thereof particularly important for the operation of a semiconductor device. The present invention also eliminates Ns intrinsic to the boundary. Thus, it can be seen that the present invention overcomes the problems which originate from the formation of a junction between materials differing in lattice constant. The important point in the present invention is that it provides a semiconductor having a non-single-crystalline semiconductor structure free of microscopic lattice defects. By utilizing such a non-single-crystalline structure and neutralizing the recombination centers with hydrogen or a halogen, a semiconductor device having a continuous junction in which the energy gap can be changed continuously depending on the stoichiometric ratio is implemented.

Fig. 2 illustrates an example for a case Eg is changed. In (A), the junction corresponds to the boundary. An N-type wide energy gap W (WIDE) Eg is indicated with numeral (11), and a P-type narrow energy gap N (NARROW) Eg is indicated with numeral (13). In (B) is shown a case in which the same types, P-type conductive semiconductors, are combined. W-Eg and N-Eg are

indicated with numerals (11) and (14), respectively. In (C) is shown similarly a P conductive type. In (D) is given an NP junction. In (E) is illustrated a case in which a smooth NP junction is formed, while (F) shows a step-like NP junction.

Fig. 3 shows a case in which two junctions are formed in a single semiconductor. Fig. 3 (A) shows an NPN transistor of a W-L-W type. Recombination can be accelerated in the P-type region of L according to the Eg of the charge. In (B) is shown a PNP transistor of an L-W-L type. In (C) and (D) are shown an NIP constitution of an L-W-L type and a PIN constitution of a W-W-L type, respectively. Concerning the W value, in case a light is irradiated, this constitution is expected to yield a high conversion efficiency in a range of from 15 to 30% with respect to a so-called photo cell or solar cell. In (E) and (F) are shown an NPN transistor of W-W-L type and a PNP transistor of an L-W-W type, respectively.

Fig. 4 shows a structure particularly effective for a photo cell or a solar cell. Fig. 4 (A) shows an NPNP structure comprising 4 layers of W-N structure in which the energy gaps are in the relation of Eg (21) > Eg (22) > Eg (23), Eg (24). Eg (21) is selected as such that it corresponds to a wavelength of 0.4 μ. Eg (24) corresponds to that of silicon, 1.1 eV. The semiconductors (22) and (23) are each provided at a thickness of from 0.1 to 1 μ, which are sufficiently shorter than the mobility length of the carriers. By employing the structure above, the

photoelectric conversion efficiency can be changed to a range of from 25 to 30%, and loss of only about 20 to 30 was found at 100 °C. Fig. 4 (B) shows a PI_1I_2N structure. In this case again, Eg (25) is set at a wavelength of 0.4 µÅ, while Eg (28) is 1.1 eV of silicon. Semiconductors (26) and (27) are intrinsic or substantially intrinsic to light, and the additive is increased only in (26) as compared with (27). Semiconductors (27), (26), and (25) are obtained by adding nitrogen at a concentration of from 1 to 5%, from 3 to 10%, and from 5 to 30%, respectively.

In the description above, the two semiconductors are characterized in that they differ in conductive type and that they posses different energy band structures. However, the present invention is not only limited thereto, and semiconductors of the same conductive type can be used; i.e., they may contain P- or N-type impurities at the same concentration, and Eg may change continuously or in a step-like manner. In case of the structure illustrated in Fig. 3 (A) or in 3 (B), in particular, Eg may be changed continuously from the surface to the inside, and the structure of the PNPN junction or the PI_2I_2N (Eg I_1 > Eg I_2) may be changed substantially into such illustrated in Fig. 3 (C). The photoelectric conversion efficiency of the resulting (C) is lower than that shown in (A) by about 5%, but the resulting structure (C) is advantageous in that it can be fabricated easily.

In Figs. 2 to 4, the additive can be determined in accordance with the object of the application. However, they are merely means for bringing the fabrication to industrially feasible processes.

As described in the foregoing, silicon, germanium, and silicon carbide were used as the semiconductor materials for the present invention. However, as a matter of course, other compound semiconductors, such as GaAs, GaAlP, or GaP may be used as well. Furthermore, anti-reflection films for photosensitive devices such as solar cells are provided at a thickness of $\lambda/4$ and depend on n (n is the refractive index of the semiconductor). Also as a matter of course, the quantity of the additive may be sufficiently increased to provide insulators of lower silicon nitride or lower silicon oxide (SiO or SiO_x).

It can be clearly understood from the foregoing that the examples of the present invention are provided by mainly using silicon. However, the present invention is not only limited to cases using silicon. In cases using germanium, silicon nitride, etc., the present invention allows Eg to be properly controlled in accordance with the semiconductor device to which the semiconductor is applied. Furthermore, to obtain a practical device from the semiconductor, hydrogen or a halogen such as chlorine for neutralizing Ns is added to a non-single-crystalline semiconductor material above at a concentration of from 0.1

to 200% to obtain the basic material. It is also a characteristic point of the present invention that an additive such as oxygen, nitrogen, or carbon was added in a stoichiometric ratio in a range of from 10^{15} to 10^{22} cm^{-3} while changing the concentration stepwise or continuously; for instance, carbon was added at a concentration of from 0.1 to 80%, nitrogen at a concentration of from 0.01 to 10%, and oxygen at a range of from 10^{15} to 10^{20} cm^{-3}. Thus, even if semiconductors differing in Eg should be neighbored, Ns at the interface due to stacking fault and the like was prevented from generating. Furthermore, semiconductors of differing conductive types (P-, N-, and I-types) and conductivity were implemented by changing the type and the quantity of addition of the impurities. The semiconductor devices can be obtained by mass production process, and are fabricated by a continuously performed glow discharge of low pressure chemical vapor deposition (CVD). Thus, as a result, semiconductors whose thickness is freely variable in a range of from 0.01 μ to 10 μ and whose P- or N-type impurity concentration is variable in a range of from 10^{14} to 10^{22} cm^{-3} can be obtained. Moreover, PN junctions, PI junctions, NI junctions, or multilayer junctions such as PNP and PIN can be readily fabricated. The present invention is also strongly characterized in that mass production can be effected continuously in a same reaction furnace, and that it leads to a novel field of industry.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 shows the energy band of a conventional hetero junction; Figs. 2 to 4 show the examples according to the present invention.

⑲ 日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　昭55—11329

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号	㊸公開　昭和55年(1980) 1月26日
H 01 L 31/10		6655—5F	
29/00		7514—5F	発明の数　3 審査請求　未請求

（全 6 頁）

㊹半導体装置

㉑特　願　昭53—83467

㉒出　願　昭53(1978) 7月8日

㉒発 明 者　山崎舜平

東京都世田谷区北烏山7—21—21

㉑出 願 人　山崎舜平

東京都世田谷区北烏山7—21—21

明　細　書

1. 発明の名称

半導体装置

2. 特許請求の範囲

1. 一導電型を有するアモルファスまたは多結晶の半導体上には、該半導体を構成する半導体材料に少くともエネルギーバンドを変更しうる添加物を添加した同一または異種導電型を有するアモルファスまたは多結晶の半導体が設けられたことを特徴とする半導体装置。

2. 特許請求の範囲第1項において、半導体は珪素、ゲルマニュームまたは炭化珪素よりなり、かつ添加物は炭素、窒素、または酸素よりなることを特徴とする半導体装置。

3. 特許請求の範囲第1項において、異なるエネルギーバンドを有する同種または異種導電型を有する境界またはその近傍に光照射をすることにより光起電力を発生せしめることを特徴とする半導体装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一導電型を有する非単結晶、即ちアモルファスまたは多結晶の半導体上に、この半導体を構成する半導体材料に少くともエネルギーバンドを変更しうる添加物を添加した同一または異種導電型を有するアモルファスまたは多結晶の如き非単結晶の半導体を設けることに関する。

本発明は珪素、ゲルマニューム、炭化珪素の如きアモルファスまたは多結晶の半導体と、炭素、窒素または酸素を添加物として、半導体中に十分均等に分散させて添加した同一結晶構造の半導体を設け異なるエネルギーギャップを有する半導体を互いに隣接させたこの境界またはその近傍におけるエネルギーバンドの遷移を連続的に行なわしめることに関する。さらにこの境界またはその近傍にてPNまたはPINの接合部を設け、この接合部に光照射をすることにより、光起電力を発生せしめることに関する。

従来、異なったエネルギーバンドを有する半導体の境界を互いに接せしめた場合その境界で

はいわゆるヘテロ接合(hetero − junction)を構成していた、例えば、GaPとGaAsとを接合させた場合、ともにそれらは単結晶であるためこの2つのエネルギーギャップ(以下Egという)の界面には第1図に見られる如く不整合段階型ヘテロ接合が出来てしまった。不整合のため他の例えば$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$(1)、GaAs(2)の接合にはノッチ(3)、飛び(4)に加えて界面準位(5)が発生し、この界面準位(Interface statesともいう)(以下Nsという)のためにこの接合部で電子またはホールのキャリアがこのNsを介して再結合をして消滅してしまった。

その結果、キャリアのライフタイムを減少させ、さらにこの接合を用いて特定の作用例えば光起電力を発生せしめようとした場合、光励起された電荷が光起電力を発生する前に消滅してしまうという大きな欠点があった。さらにまたは半導体のPN接合ダイオードの特性を損んとしてしまった場合逆方向特性の耐圧が弱くソフトダイオードになってしまった。第1図(A)はN−P接合の場合であるが、N−N接合である(B)図においてはスパイク(6)がNs(7)に加えて発生し、電子の移動をさまたげてしまう大きな欠点があった。本発明はかかるノッチ、飛び、スパイクの発生を防止する。即ち、この接合部においてエネルギーバンドが連続的に変化せしめることを大きな目的とする。さらにこれまでヘテロ接合が必然的に界面での結晶格子不整のために存在していた不対結合手、結晶欠陥に帰因するNsの発生を本発明は除去またはきわめて少くせしめたことを特徴とする。かかる構造即ち連続的な接合をエネルギーバンド的な観点において有していることによりこのエネルギーバンドの差を利用する新しい半導体装置への展開がきわめて飛躍的に可能になった。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

一導電型を有する珪素、ゲルマニューム、炭化珪素の如きアモルファス(純粋のアモルファスまたは5〜100Åのショートレンジオーダーでの多結晶)または多結晶構造を有する半導体(以下これらを総称して非単結晶半導体という)またはこれに炭素、酸素または窒素などを均等に分散して添加せしめることを本発明の基礎とする。また本発明における均等な分散とは添加物の[illegible]的な[illegible]が互いに局部的に相互作用を生ぜしめる方向になることをいう。

金属、半導体または絶縁体さらにまたはガラスまたはセラミックの如き絶縁体上に金属膜等を一部または全部に被膜化させた複合の基板上に被膜を形成させた時、半導体となる材料、例えば珪素をシラン、ジクロールシランその他の珪化物気体を用いて被膜として形成せしめる。このため石英等の耐熱ガラスまたはステンレスの反応炉の入口側にシラン、ジクロールシラン等の珪化物気体と水素または塩化水素の如きキャリアガス、さらにリン、ボロンの如き半導体中で導電性を決める不純物をフォスヒン、アルシン、ジボランにより導入できるようにした。加えてメタン、アンモニア、酸素等炭化物、窒化物、酸化物気体を導入できるようにした。また排気は真空ポンプを用い、反応炉内を0.001 torrまで真空引きができるようにした。反応炉内に基板をサセプターにて保持して入れ、反応炉を0.1〜10 torrに真空引きをし、その基板に対し1〜50MHZの高周波加熱またはそれと輻射加熱とを併用し、加えさらに反応性気体を励起または分解した。これら反応性気体は基板上に被膜となって形成される。この際この被膜は基板の温度により室温−500℃まではアモルファスが、また350℃−900℃では多結晶構造となった。基板が単結晶を有しまたその上の被膜が900℃以上ではエピタキシャル成長される場合は単結晶になるが、実質的にこれらの単結晶半導体が本発明の構造を有することは不可能であった。本発明は非単結晶の被膜を用いることを第1の特徴としている。この非単結晶被膜に対し、リン、ヒ素の如き半導体中で、N型導電型を呈する不純物を10^{14}〜10^{22} cm^{-3}の濃度にフォスヒン(PH_3)、アルシン(AsH_3)を利用して混入させると、いわゆるN型半導体が作られる。ま

た他方、ジボラン（B_2H_6）を同様の濃度用いて添加すると、P型の半導体になる。さらにこれらの不純物を全く添加しないと、真性または装置のバックグラウンドレベルの不純物の混入によるいわゆる実質的に真性の半導体になった。この非単結晶被膜には半導体を構成する材料いわゆる珪素以外に水素、重水素または塩素の如きハロゲン化物が0.2〜200％の濃度で添加されている。

これらは珪素の不対結合手と結合して再結合中心の発生を抑止し、電気的に中和（不活性）する作用を有する。この水素またはハロゲン化物の半導体膜の形成と同時または被膜形成後の添加は本発明を工業的に実用化するためのきわめて重要な要素であった。これら不純物の添加は電気的に反応性気体を活性化と同時に添加される水素またはハロゲン化物を活性化することにより成就する方法を本発明では用いた。さらに本発明の実施例においては、炭素、窒素、酸素を均等に分散して半導体中に添加した。炭素はCH_4, C_2H_6 ~~C_3H_8~~を用いた。窒素はアンモニア（NH_3）とヒドラジン（N_2H_4）を、また酸素はH_2O、またはO_2とした。これら混合物としてはN_2O, NO_2, CH_3OHその他のアルコール類、CO_2, CO等を水素または塩素のキャリアガスを用いた反応炉内に導入して添加物を窒素と酸素または炭素と酸素というように2種以上添加してもよい。酸素、窒素等を単結晶の半導体被膜形成後、あとから添加しようとすると、酸化珪素（Eg=8eV）または窒化珪素（Eg=5.5eV）になってしまい、絶縁物でしかなかった。しかしこれらの添加物を珪素被膜作製と同時に電気的、または電気と熱とを併用して実施することにより添加すると、これらの添加物の化学量論比に応じて半導体は1.1eVから3eV（SiC），5.5eV（Si_3N_4），8eV（SiO_2）の中間の値を得ることができた。この被膜のEgはフォトルミネッセンスまたは光励起法により測定した。

このEgは2つの半導体において共に非単結晶構造を有しているため、界面のみにヘテロ接合にある如き特定のNsが存在することがなく、さらにエネルギーバンドは伝導帯、価電子帯ともにある独立階段的な連続性を、またはなめらかな連続性を有して形成させることができた。

この異なる接合部でのEgの変化の程度は、被膜形成速度0.1〜10μ/分と調節し、加えて添加物のドープ量をON/OFに調整または連続的に変化を追って調整することにより成就した。しかし重要なことは、この異なるEgの境界またはその近傍においては、製造方法にも起因するが、単結晶半導体のヘテロ接合にみられる格子不整等によるNsは発生せず、またEgのエッヂである伝導体または価電子帯にはノッチ、スパイク等は存在しなかった。または実質的に存在しないことが判明した。これはEgを化学量論比に従って決めていることによるものと推察される。以上は気相CVD（化学蒸着）法またはグロー放電法を用いた実施例であるが、半導体の表面のごく近傍のエネルギーバンドを変更せしめようとする場合は、イオン注入法を用いて酸素、窒素または炭素を半導体中に10^{15}〜$10^{22}cm^{-3}$例えば$10^{17}cm^{-3}$の濃度に100〜400KeVの加速により打ちこみ注入すると500〜1500Åの深さにガウス分布に従った連続的なEgを有する半導体の接合を得ることができた。

本発明において異なるEgを有せしめる2つの半導体の一方が、純粋の半導体であって他方が添加物の加えられた半導体のみである必要はない。いずれにおいても同種の添加物がその量を変えて例えば一方が10^{18}〜$10^{19}cm^{-3}$他方が0.01〜30％といったように添加されていれば、本発明を実施させることができる。さらにまた一方は炭素を10^{16}〜$10^{22}cm^{-3}$例えば5〜10％、他方は窒素または酸素を10^{18}〜$10^{22}cm^{-3}$例えば5〜10％と添加物の種類を変えて行なえばよいことはいうまでもない。以上の理論および実施方法およびその結果より明らかな如く、本発明は半導体の動作にきわめて重要な接合部またはその近傍で異なるEgの材料を接合することにより発生する Nsを殆ど発生しない電子であるノッチ、スパイク

た他方、ジボラン(B_2H_6)を同様の濃度用いて添加すると、P型の半導体になる。さらにこれらの不純物を全く添加しないと、真性または装置のバックグラウンドレベルの不純物の混入によるいわゆる実質的に真性の半導体になった。この非単結晶被膜には半導体を構成する材料いわゆる珪素以外に水素、重水素または塩素の如きハロゲン化物が0.2〜200%の濃度で添加されている。

これらは珪素の不対結合手と結合して再結合中心の発生を抑止し、電気的に中和(不活性)する作用を有する。この水素またはハロゲン化物の半導体膜の形成と同時または被膜形成後の添加は本発明を工業的に実用化するためのきわめて重要な要素であった。これら不純物の添加は電気的に反応性気体を活性化と同時に添加される水素またはハロゲン化物を活性化することにより成就する方法を本発明では用いた。さらに本発明の実施例においては、炭素、窒素、酸素を均等に分散して半導体中に添加した。炭素はCH_4、…H_6 ~~(CH…)~~ を用いた。窒素はアンモニア(NH_3)とヒドラジン(N_2H_4)を、また酸素はH_2O、またはO_2とした。これら混合物としてはN_2O、NO_2、CH_3OHその他のアルコール類、CO_2、CO等を水素または塩素のキャリアガスを用いた反応炉内に導入して添加物を窒素と酸素または炭素と酸素というように2種以上添加してもよい。酸素、窒素等を単結晶の半導体被膜形成後、あとから添加しようとすると、酸化珪素(Eg=8eV)または窒化珪素(Eg=5.5eV)になってしまい、絶縁物でしかなかった。しかしこれらの添加物を珪素被膜作製と同時に電気的、または電気と熱とを併用して実施することにより添加すると、これらの添加物の化学量論比に応じて半導体は1.1eVから3eV(SiC)、5.5eV(Si_3N_4)、8eV(SiO_2)の中間の値を得ることができた。この被膜のEgはフォトルミネッセンスまたは光励起法により測定した。

このEgは2つの半導体において共に非単結晶構造を有しているため、界面のみにヘテロ接合にある如き特定のNsが存在することがなく、さらにエネルギーバンドは伝導帯、価電子帯ともにある独立階段的な連続性を、またはなめらかな連続性を有して形成させることができた。

この異なる接合部でのEgの変化の制定は、被膜形成速度0.1〜10μ/分と調節し、加えて添加物のドープ量をON/OFに調整または連続的に段階を追って調整することにより成就した。しかし重要なことは、この異なるEgの境界またはその近傍においては、製造方法にも帰因するが、単結晶半導体のヘテロ接合にみられる格子不整等によるNsは発生せず、またEgのエッジである伝導体または価電子帯にはノッチ、スパイク等は存在しなかった。または実質的に存在しないことが判明した。これはEgを化学量論比に従って決めていることによるものと推察される。以上は減圧CVD(化学蒸着)法またはグロー放電法を用いた実施例で　るが、半導体の表面のごく近傍のエネルギーバンドを変更せしめようとする場合は、イオン注入法を用いて酸素、窒素または炭素を半導体中に10^{18}〜$10^{22}cm^{-3}$例えば$10^{21}cm^{-3}$の濃度に100〜400KeVの加速により打ちこみ注入すると500〜1500Aの深さにガウス分布に従った連続的なEgを有する半導体の接合を得ることができた。

本発明において異なるEgを有せしめる2つの半導体の一方が、純粋の半導体であって他方が添加物の加えられた半導体のみである必要はない。いずれにおいても同種の添加物がその量を変えて例えば一方が10^{18}〜$10^{19}cm^{-3}$他方が0.01〜30%といったように添加されていれば、本発明を実施させることができる。さらにまた一方は炭素を10^{18}〜$10^{22}cm^{-3}$例えば5〜10%、他方は窒素または酸素を10^{18}〜$10^{22}cm^{-3}$例えば5〜10%と添加物の種類を変えて行なえばよいことはいうまでもない。以上の理論および実施方法およびその結果より明らかな如く、本発明は半導体の動作にきわめて重要な接合部またはその近傍で異なるEgの材料を接合することにより発生する　と期待しない　て　るノッチ、スパイ

ク等と界面固有の　　を排除し、いわゆる異なる格子定数の材料を接合することに本質的に帰因する電子を排除したことにある。このためミクロな意味での格子不整を排除した非単結晶構造の半導体であることが本発明の重要な要旨である。かかる非単結晶構造であって、かつ再結合中心を水素またはハロゲンにより中和したため、化学量論比に応じてエネルギーギャップを連続的に変えるいわゆる連続接合を有する半導体装置を完成させることができた。

第2図はかかる場合のEgを変えた実施例である。(A)は接合部が境界となり(11)はN型でW(WIDE)Eg（広いエネルギーギャップ）、(13)はN(NALLOW)Eg（せまいエネルギーギャップ）のP型である。(B)は同様のP型導電型であって、(11)がW－Egでありまた(14)はN－Egである。さらにまた(C)は同様であって、P型の導電型である。(D)はNP接合である。(E)はなめらかなNP接合を構成している。(F)は階段的なNP接合を構成している。

第3図は　の半導体中に2つの接合を有せしめたものである。(A)はW－L－WのNPNトランジスタである。LのP型構成で、電荷のEgにより決められた再結合を停止させることができる。(B)はL－W－LのPNPトランジスタである。(C)はL－W－LのNIP構成であり、(D)はW－W－LのPIN構成である。これはW側により光を照射せしめるいわゆるフォトセルまたは太陽電池に対して高効率（15～30％）の変換効率を期待できる。(E)はW－W－LのNPN、(F)はL－W－WのPNPトランジスタである。

第4図は特にフォトセルまたは太陽電池に対して有効な構造である。(A)はNPNPであり、Eg(21)＞Eg(22)＞Eg(23)，Eg(24)とW－N構造の4層構造である。Eg(21)は波長で0.4μになるように選ばれており、またEg(24)は珪素の1.1eVである。半導体(22)，(23)の厚さは0.1～1μであり、キャリアの拡散長に比べて十分短くとってある。かかる構造により光電気変換効率を25～30％と変更でき、また100℃において20～30％減少したのみであった。(B)はPI₁I₂N構造を有している。やはりEg(25)は0.4μAの波長に合わせてある。またEg(28)は1.1eVの珪素とした。半導体(26)，(27)は共に真性または実質的に真性であり、ともに添加物は(27)に比べて(26)を増やしたのみである。(27)は窒素を1～5％、(26)は3～10％、(25)は5～50％の原子濃度添加することにより実施した。

以上の説明においては、2つの半導体即ち異なる導電型の半導体であってかつ異なるエネルギーバンド構造であることを特色として記載した。しかし同一導電型即ち一定のPまたはN型の不純物濃度であって、かつEgが変化するがEgが連続的または階段的に変化する半導体であっても本発明の主張するところである。特に第3図(A)または(B)は表面より内部にEgを連続的に変化せしめ、加えてPNPN接合またはPI₁I₂N(Eg I₁，＞Eg I₂)の構造を実質的に(C)の如くに　せしめてもよいことはいうまでもない。光電気変換効率は(A)より5％程度少なかったが、作製が容易であるという特徴を有する。

この添加物は、その応用の目的により第2図～第4図において決定すればよい。しかしそれらは本発明をさらに工業的に普及せしめるための手段にすぎない。

本発明においては、半導体材料として珪素、ゲルマニューム、炭化珪素を用いた。しかしその他いわゆるGaAs，GaAlP，GaP等の化合物半導体をあててもよいことはいうまでもない。加えて太陽電池等フォト・センシティブ・ディバイスにおける反射防止膜はλ/4であって　n(nは半導体の屈折率)によるが、それは添加物の量をさらに十分多くして、低級窒化珪素、低級酸化珪素（SiO，またはSiOx）の絶縁体として用いてもよいことはいうまでもない。

以上の説明より明らかな如く、本発明は実施例において珪素を中心とした半導体を示した。しかし本発明は単に珪素に限定されることなく、ゲルマニューム、炭化珪素等であってもその応用半導体装置に従ってEgの連続な制御を成就す

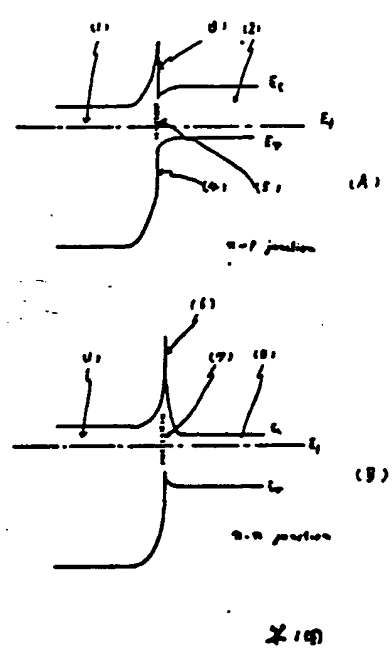
ることにあり、　　にこれを実用化するためNsを中和する水素、または塩素の如きハロゲン化物が0.1〜200%の濃度に添加された非単結晶半導体に基礎材料として用いたこと、これに酸素、窒素、炭素等の添加物を化学量論的に10^{15}〜10^{22} cm^{-3}の範囲例えば炭素を0.1〜80%、窒素を0.01〜10%、さらに酸素を10^{15}〜10^{20} cm^{-3}と階段的または連続的に変化調節して添加したこと、このため異なるEgを有する半導体が隣接してもその界面には格子不整等によるNsの発生を抑止できた。さらにP型、N型、I型の導電型およびその伝導度を不純物の種類およびその量を調整して添加することにより成就したこと、加えてこれら半導体装置を多量生産可能であり、かつ連続生産の可能なグロー放電または減圧化学蒸着(CVD)を用いて作製したことにある。その結果1つの半導体の厚さを0.01μ〜10μの範囲で自由に制御可能であり、PまたはN型の不純物も10^{14}〜10^{22} cm^{-3}の濃度の範囲で制御可能であり、PN接合、PI接合、NI接合またはPNP,PIN等の多[illegible]合が容易に作製できることがわかった。加えて大量生産が同一反応炉で連続的に実施できる等、工業的に全く新しい分野への道が開けたという大きな特徴を有する。

4.図面の簡単な説明

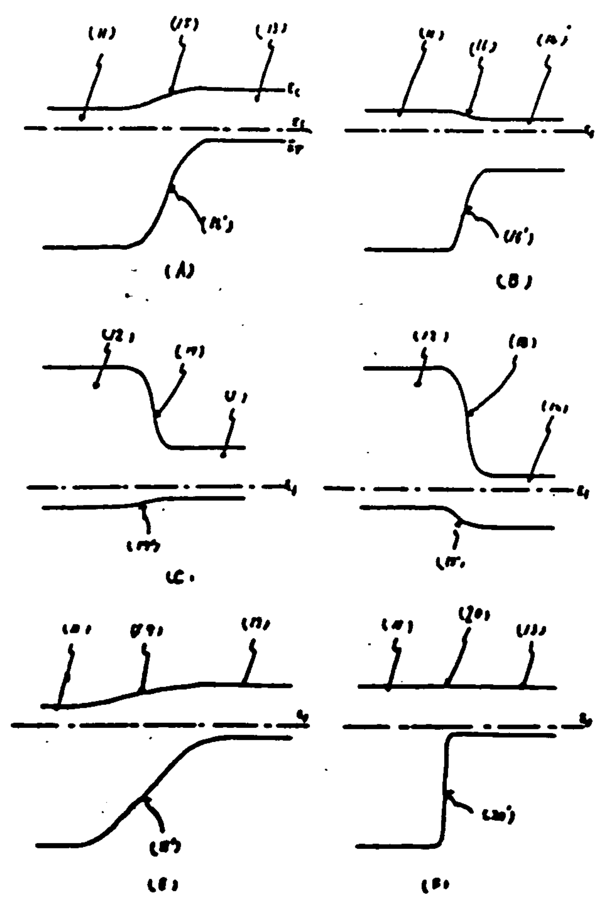
第1図は従来のヘテロ接合のエネルギーバンド図を示す第2図〜第4図は本発明の実施例を示す。

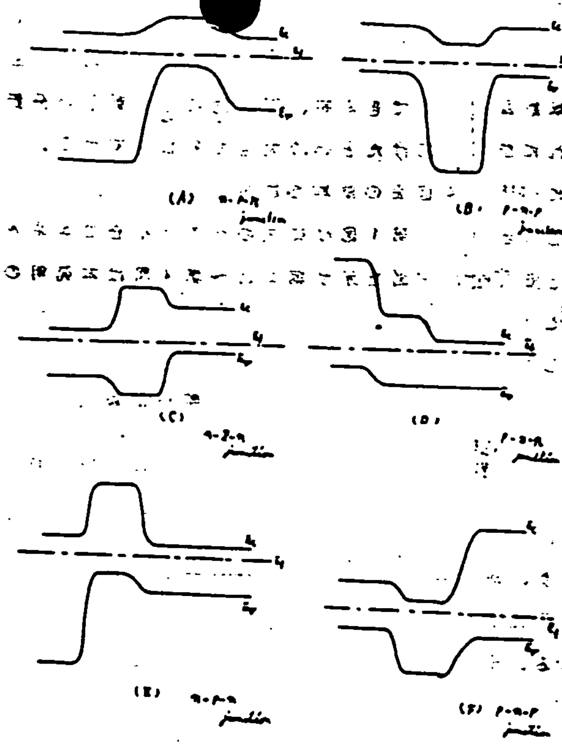
特許出願人

山崎舜平

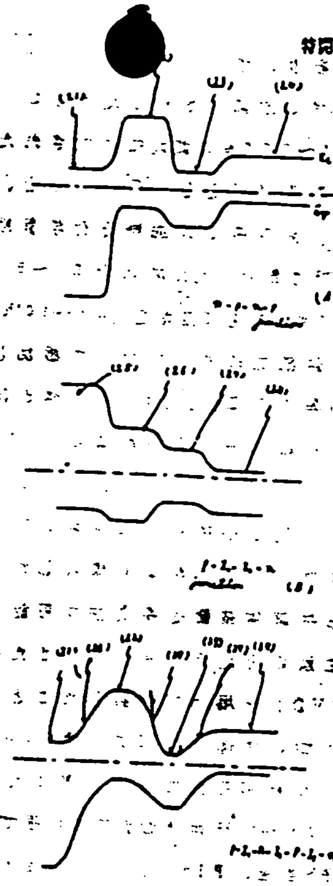


第1図





第3図



第4図